

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/509080
PCT/JP03/04053
Rec'd PCT 28 SEP 2004
28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-095983

[ST.10/C]:

[JP2002-095983]

出 願 人

Applicant(s):

東レ・デュポン株式会社
株式会社飾一

REC'D 23 MAY 2003

WIPO

PCT

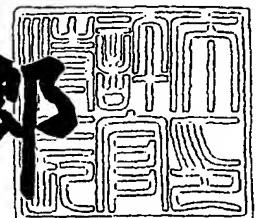
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

長 官
Director,
Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3033422

【書類名】 特許願

【整理番号】 6028

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D06B

【発明の名称】 有機無機ハイブリッドガラス質皮膜で被覆されたアラミ
ド繊維

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
東レ・デュポン株式会社東京本社内

【氏名】 中村 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
東レ・デュポン株式会社東京本社内

【氏名】 小菅 一彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号
株式会社飾一内

【氏名】 岩宮 陽子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号
株式会社飾一内

【氏名】 八木 修

【特許出願人】

【識別番号】 000219266

【氏名又は名称】 東レ・デュポン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 390027476

【氏名又は名称】 株式会社飾一

【代理人】

【識別番号】 100082429

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 義明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054070

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

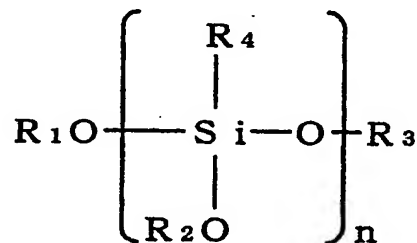
【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機無機ハイブリッドガラス質皮膜で被覆されたアラミド繊維

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に無水の有機溶剤に、式1で示される化合物と、加水分解可能でかつその加水分解物が前記化合物の硬化触媒となる金属を含む有機化合物とを溶解させたコート液を、平衡水分率またはそれ以上の水分を含有するアラミド繊維に含浸または塗布し、次いで前記有機溶剤を除去するとともに、前記アラミド繊維中の前記水分を反応水として前記化合物を硬化させることを特徴とする、シロキサン系ポリマーで被覆されたアラミド繊維。

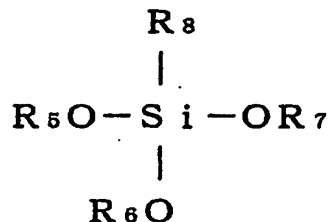
【式1】



(式1において R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一または異なってもよい、水素または炭素数1～4のアルキル基である。)

【請求項2】 前記コート液が、さらに式2または式3で示される化合物の少なくとも一方を含むことを特徴とする、請求項1に記載のシロキサン系ポリマーで被覆されたアラミド繊維。

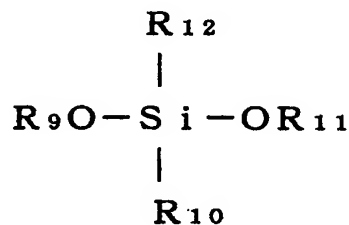
【式2】



(式2において、 R_5 、 R_5 および R_7 は、それぞれ同一または異なっても良

く、水素もしくは炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基からなるモノマーであり、 R_5O 、 R_6O および R_7O とSiとの結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 R_8 は、その分子内にエポキシ基またはグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基またはフェニル基である。)

【式3】



(式3において、 R_9 および R_{11} は、それぞれ同一または異なっても良く、水素もしくは炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基からなるモノマーであり、 R_9O および $R_{11}O$ とSiとの結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 R_{10} および R_{12} は、その分子内にエポキシ基またはグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基またはフェニル基である。)

【請求項3】 前記アラミド繊維が、ポリパラフェニレンテレフタラミドである、請求項1または2に記載のシロキサン系ポリマーで被覆されたアラミド繊維。

【請求項4】 前記アラミド繊維が、フィラメント系である、請求項1または2に記載のシロキサン系ポリマーで被覆されたアラミド繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、有機無機ハイブリッドガラス質皮膜により強固に被覆されたアラミド繊維に関する。より詳しくは平衡水分率が小さく、他の有機高分子などとの接着性に優れ、耐切創性・耐摩耗性が向上した、改質された表面構造をもつアラミ

ド繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

アラミド繊維はその強力、高い弾性率、耐熱性等により高機能素材として様々な用途に受け入れられてきた。しかしながら、繊維の平衡水分率が高いこと（例えばパラ系ホモポリマーからなるアラミド繊維の平衡水分率は約7%）、他の高分子物質との接着性が必ずしも高くないこと、紫外線により劣化し易いこと、そして、ある種のタイプではフィブリル化し易いこと等、使用目的によっては好ましくない性質も同時に持ち合わせている。

【0003】

これら不利な性質を補うために種々の改質提案がなされてきているが、いずれもその効果は十分なものでなかったり、限られた目的に対する限定的手段であったりで、汎用的な機能向上に結びつく改質方法は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

アラミド繊維を改質するために、これまで、エーテル系などの第3成分を共重合させてポリマー構造自体を改質する方法、紡糸時に改質物質を紡糸ドープに添加する方法、得られた繊維をイオンスパッターリングする方法および超臨界流体を用いて改質物質を繊維内に導入する方法などが提案されてきた。

【0005】

しかしながら、ポリマー自体を共重合する方法では、ある程度の低平衡水分率化とフィブリル化防止は実現できるが、その他の機能の向上は期待できず、例えば耐熱寸法安定性が損なわれるといった問題があった。また、紡糸ドープに改質物質を添加する方法では、紡糸溶媒の特殊性ゆえ適用できる物質が極めて限られ、顔料による着色程度のことしか工業的には実現できないといった問題があった。そして、イオンスパッターリングによる接着性の向上が試みられているが、その効果は不十分であり、超臨界流体による処理は未だ実験室レベルの域を出ておらずまた導入可能な物質の範囲も限られたものである。

【0006】

それゆえ、本発明の目的は、平衡水分率が小さく、他の有機高分子などとの接着性に優れ、耐切削性・耐摩耗性が向上した、改質された表面構造を有するアラミド繊維を提供することである。

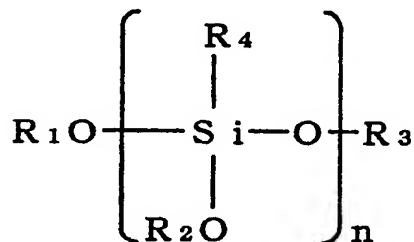
【0007】

【課題を解決する手段】

請求項1に記載した発明は、「実質的に無水の有機溶剤に式1で示される化合物と、加水分解可能でかつその加水分解物が前記化合物の硬化触媒となる金属を含む有機化合物とを溶解させたコート液を、平衡水分率またはそれ以上の水分を含有するアラミド繊維に含浸または塗布し、次いで有機溶剤を除去するとともに、アラミド繊維中の水分を反応水として化合物を硬化させることを特徴とする、シロキサン系ポリマーで被覆されたアラミド繊維」である。

【0008】

【式1】



(式1において R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ同一または異なっているが、水素または炭素数1～4のアルキル基である。)

【0009】

本発明のアラミド繊維では、アラミド繊維中の水分が触媒の加水分解や式1で示される化合物の硬化のための反応水として消費される。したがって、アラミド繊維の平衡水分率を低下させることができる。そして、繊維表面が柔軟で、かつ、強固なシロキサン系ポリマーのコート膜で被覆されるため、耐切削性・耐摩耗性を向上させることができる。

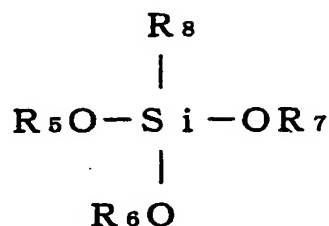
【0010】

請求項2に記載した発明は、請求項1に記載の発明において、「コート液が、

さらに式2または式3で示される化合物の少なくとも一方を含むことを特徴とする」ものである。

【0011】

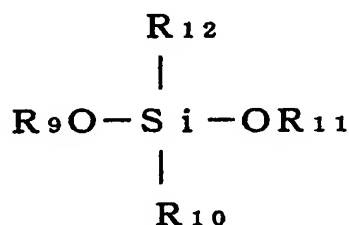
【式2】



(式2において、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ同一または異なっても良く、水素もしくは炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基からなるモノマーであり、 R_5O 、 R_6O および R_7O と Si との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 R_8 は、その分子内にエポキシ基またはグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基またはフェニル基である。)

【0012】

【式3】



(式3において、 R_9 および R_{11} は、それぞれ同一または異なっても良く、水素もしくは炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基からなるモノマーであり、 R_9O および R_{11}O と Si との結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 R_{10} および R_{12} は、その分子内にエポキシ基またはグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基またはフェニル

基である。)

【0013】

コート液に、式2または式3で示された化合物の少なくとも一方を加えることで、アラミド繊維を被覆するシロキサン系ポリマーのコート膜に加水分解不可能な有機性置換基(式2の R_8 および式3の R_{10} 、 R_{12})を導入でき、いわゆるシランカップリング剤と同様な他の有機化合物との反応の足場を被膜表面に提供することができる。したがって、例えば、アラミド繊維を繊維強化プラスチック用の繊維材料として使用する際に、加水分解されない置換基の存在によりマトリックス樹脂との接着性を向上させることができる。また、加水分解されない置換基にベンゾトリアゾール系やトリアジン系などの有機系紫外線吸収剤を結合させると、紫外線によるアラミド繊維の劣化を防止することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0015】

本発明のアラミド繊維は、一般的に行なわれているゾルーゲル法によって得られるコーティングでは実現できない有機無機ハイブリッドガラス質皮膜、すなわち、柔軟なシロキサン系ポリマーによるコート膜が、繊維表面に形成されたものである。

【0016】

具体的には、従来の一般的なゾルーゲル法では珪素原子に結合する4つの基が全て無機的なシロキサン結合でできた硬いコート膜が形成されるのに対し、本発明によって得られるコート膜では、式1で示される化合物により、珪素原子の置換基のうち少なくとも1つが編み目構造に組み込まれないで末端が途切れた有機性を残すコート膜が形成される。

【0017】

式1で示される化合物は、珪素原子の4個の置換基のうち1個(R_4)が加水分解されない基である化合物で、式1における R_1 、 R_2 、および R_3 は、それぞれ同一または異なってもよい、水素または炭素数1~4のアルキル基であり

、 $n = 2 \sim 10$ であることが好ましい。

【0018】

かかる化合物は、単量体（例えば、メチルトリメトキシシラン）を縮合することにより得ることが出来る。主鎖の繰り返しが $n = 2 \sim 10$ であるのは、 $n = 1$ 、即ち単量体を用いると、ポリマー化に時間が掛かり、短時間で十分な強度を持ったコート膜を製造することが困難となるからである。

【0019】

しかしながら、 n が11以上になると、逆に、繊維素材に塗布した時に、繊維素材上でのポリマー化のためのアルコキシル基等の数が不足して、十分な強度を持ったコート膜を製造することが困難になる。したがって、本願発明においては好ましいのは、 $n = 2 \sim 10$ 、中でも $n = 2 \sim 8$ の縮合体である。

【0020】

なお、一般に単量体から式1のような縮合体を合成する場合、その重合度を正確に制御することは、技術的にいって、事実上不可能である。したがって、本願発明で $n = 2 \sim 10$ 、好ましくは $n = 2 \sim 8$ のものを使用するとの意味は、重合度の分布から見て、主として n が $2 \sim 10$ 、好ましくは主として $2 \sim 8$ のものが含まれているようなコート液を使用することに他ならず、例えば n が11以上である化合物がふくまれていたとしても、差し支えない。

【0021】

式1で示される化合物としては、具体的に、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン等の縮合体を例示できる。なお、式1の化合物は、かかる単量体の1種類のみを縮合したものであっても、また上記例示した単量体の2種類以上を縮合したものであっても良い。

【0022】

なお、式1で示される化合物における加水分解可能な置換基(R_4)の第一義的な役割は、コート膜に柔軟性を与えることにあるが、同時にコート膜に撥水性

を付与するのであれば、 R_4 はアルキル基とする。一般に有機性置換基は、炭素数が増える程、有機性すなわち撥水性が増加するが、炭素数があまり大きくなると、立体障害によりコート膜内に歪が生じて膜の強度低下の原因となる。

【0023】

したがって、アルキル基の炭素数や式1で示される化合物（縮合体）を構成する各単量体の種類・量は、予備的な製造試験を行なう等して決定する事が望ましい。もっとも、コート膜への撥水性の付与は、後述する式2または式3の化合物を添加することによっても達成可能であるため、式1における R_4 をアルキル基とすることが必須というわけではない。

【0024】

式1で示される化合物を硬化させるには、酸または塩基性の触媒の存在下で反応水を共存させることが一般的であり、コート液は水系エマルジョンや含水有機溶媒の溶液が用いられる。

【0025】

しかしながら、本発明に用いるコート液は、式1で示される化合物を硬化させるのに、一般的な酸、塩基触媒ではなく、加水分解可能な、金属を含む有機化合物、例えば、金属アルコラートなどを触媒とし、アラミド繊維中に平衡水分率濃度またはそれ以上の含有率であらかじめ含まれた水分を反応水として利用する。

【0026】

その結果、繊維中に含有されていた水分が触媒の加水分解や式1で示される化合物の縮合反応に消費されるため、結果として繊維の平衡水分率を低下させることができる。したがって、本発明に用いるコート液は、実質的に無水の有機溶媒に式1で表される化合物と触媒を溶解したものである。必要に応じて、式2または式3で示される化合物の少なくとも一方を併用する場合も全く同様である。

【0027】

上記目的のために、本発明で用いられる、触媒たる金属を含む有機化合物としては、例えばチタン、ジルコニウム、アルミウムなどの金属酸エステルや有機スズ化合物などが挙げられ、より具体的には、テトラプロポキシチタネート、テトラブトキシチタネート、テトラプロポキシジルコネート、テトラブトキシジルコ

ネート、トリプロポキシアルミネート、アルミニウムアセチルアセトナート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレートなどである。

【0028】

また、本発明で用いられるコート液の溶媒としてはアルコール類があげられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどであり、乾燥速度、コート膜厚さ、コート液粘度を調整するためにこれらを適宜選択し所望の濃度で使用することができる。このような調整のため、グリコール類、セルソルブ類、界面活性剤などを適宜添加して用いることも可能である。

【0029】

本発明で言う、実質的に無水というのは、完全無水であれば申し分ないが、工業的グレードの試薬を用い積極的に水を添加せずに取り扱う限りにおいては実質的に無水と言えるものである。

【0030】

本発明では、式1で示される化合物に加え、式2で示される化合物を含むコート液を使用することにより、これを使用せずに形成させたコート膜に比べて、式2で示される化合物が有する有機性等の性質を新たに付与したり、または、有機性等の性質を増加することが可能である。かかる目的に加えられる式2で示される化合物は、4個の置換基のうち、3個が加水分解可能な置換基であり、残りの1個が加水分解不可能な置換基から成り立つ化合物である。

【0031】

式2において、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ同一または異なっても良く、水素もしくは炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基からなるモノマーであり、 R_5O 、 R_6O および R_7O とSiとの結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 R_8 は、その分子内にエポキシ基またはグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基またはフェニル基である。

【0032】

式2で示される化合物としては、具体的に、ビニルトリメトキシシラン、フェ

ニルトリメトキシシラン、 γ -(メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -(3、4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -(メタクリロキシプロピル)トリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β メトキシエトキシ)シラン等や、これらの2～10分子程度の縮合体を例示できる。

【0033】

なお、式2で示される化合物は、かかる単量体の2種以上であっても良い。式2で示される化合物として、2分子以上の縮合体を使用する場合には、かかる単量体の2種以上を縮合したものであっても良い。

【0034】

また本発明では、式1で示される化合物を含むコート液に加え、または、式1および式2で示される化合物の両方を含むコート液に加え、更に式3で示される化合物を添加したコート液を使用することによって、これを使用せずに形成させたコート膜に比べて、式3で示される化合物が有する有機性等の性質を新たに付与したり、または、有機性等の性質を増加させることが可能である。

【0035】

式3で示される化合物は、4個の置換基のうち、2個が加水分解可能な置換基であり、他の2個が加水分解不可能な置換基から成り立つ化合物である。式3において、 R_9 および R_{11} は、それぞれ同一または異なっても良く、水素もしくは炭素数1～10のアルキル基またはアルケニル基からなるモノマーであり、 R_9O および $R_{11}O$ とSiとの結合はシロキサン結合からなるオリゴマーであり、 R_{10} および R_{12} は、その分子内にエポキシ基またはグリシジル基を含んでいても良い、炭素数が1～10のアルキル基、アルケニル基またはフェニル基である。

【0036】

式3で示される化合物としては、具体的に、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン

、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等や、これらの2～10分子程度の縮合体を例示できる。なお、式3の化合物は、かかる単量体の2種以上であっても良く、また更に2分子以上の縮合体を使用する場合にも、かかる単量体の2種以上の縮合体であっても良い。

【0037】

上述したような、式2または式3で示される化合物のいずれかをコート液に添加することで、コート膜の有機性を増加でき、結果的としてコート膜の撥水性などを向上させると共に、コート膜の表面に、他の有機化合物との反応の足場を提供できる。

【0038】

式2および式3で示される化合物、または式2もしくは式3で示される化合物は、コート液の主成分である式1で示される化合物に対し、一般的には総量が50%を超えない範囲にてコート液に添加することが好ましい。両者の合計添加量がこの範囲を超えると、コート液を繊維素材に塗布した時に、主成分である式1で示される化合物との間でうまく結合せず、コート膜の強度が不十分となる可能性があるからである。

【0039】

したがって、実際に式2または式3で示される化合物の少なくとも一方を添加する場合には、添加量に依存してコート膜の強度が低下することを想定し、予備的な製造試験を行なう等し、目的を達成し得る添加量の範囲を明らかにしたうえで、添加量を最小限に抑えるようにすることが好ましい。

【0040】

また、式2および式3で示される化合物における加水分解不可能な置換基 (R_8 、 R_{10} 、 R_{12}) の役割は、コート膜に柔軟性と撥水性とを与えることに加え、他の有機化合物との反応の足場をコート膜表面に提供することである。一般に有機性置換基は、炭素数が増える程、撥水性などの有機性が増加するが、炭素数があまり大きくなると、立体障害によりコート膜内に歪が生じて膜の強度低下の原因となる。したがって、有機性置換基の炭素数や式2の化合物および式3の化合

物を構成する各単量体の種類・量は、予備的な製造試験を行なう等して決定することが好ましい。

【0041】

なお、本発明の主体をなす化合物は式1で示され、このものにより作製されたコート膜は、適度な柔軟性と適度な強度を有したものである。このものに更に、式2または式3で示される化合物を添加することにより、有機性を高め結果としてコート膜の撥水性などを向上させると共に、コート膜の表面に、他の有機化合物との反応の足場を提供することが可能となる

しかし、その一方で、膜強度の向上が必要となる場合がある。このような場合は、式4で示される化合物をコート液内に添加することにより成し遂げられる。このものは単量体で用いても良いし、縮合体で用いても良い。

【0042】

【式4】



(式4において、 R_{13} はそれぞれ同一または異なっても良い、水素またはアルキル基である。)

【0043】

本発明において、上述コート液によりアラミド繊維の表面にコート膜を形成させる方法として、紡糸直後のアラミド繊維フィラメント糸を平衡水分率またはそれ以上の水分を含む程度に乾燥させ、続いて所望の組成に調合されたコート液に浸漬し、コート液の溶媒を除去し、アラミド繊維中の水分によって触媒の加水分解とシロキサンの硬化とを行なう方法があげられる。

【0044】

アラミド繊維の表面にコート膜を形成させる際、アラミド繊維の形状は、フィラメント糸、ステープル糸などいずれの形状であってもよいが、アラミド繊維がフィラメント糸であれば、本発明の改質手段、すなわち、アラミド繊維の表面に

シロキサン系ポリマーのコート膜を形成させる工程をアラミド繊維紡糸工程の紡糸直後に組み込むことができ、シロキサン系ポリマーのコート膜による表面の改質を、アラミド繊維の紡糸に引き続き連続的に行うことができるため、効率的となる。

【0045】

また、通常のアラミド繊維によって形成された、織物、編物、不織布、紙等のシート状物においても、シート状物を構成するアラミド繊維の含水率が平衡水分率またはそれ以上の適当な濃度になるよう調整し、所望の組成に調合されたコート液を含浸、塗布、吹きつけたりすることによって付着させ、コート液の溶媒を除去し、アラミド繊維中の水分によって触媒の加水分解とシロキサンの硬化とを行うことで、アラミド繊維表面がシロキサン系ポリマーのコート膜で被覆されたアラミド繊維シート状物を得ることができる。

【0046】

アラミド繊維の表面にコート膜を形成させる際に、アラミド繊維中の水分率は平衡水分率あるいはそれ以上であれば任意に調節できるが、あまり水分率が高すぎると、式1で表される化合物などの硬化反応が不均一になるので好ましくなく、繊維重量に対して50%以下、より好ましくは20%以下に調節するとよい。一方、平衡水分率以下の絶乾状態では硬化反応が遅くなるので好ましくない。

【0047】

アラミド繊維または前記シート状物はコート液処理に先立ち、紡糸油剤、紡績油剤、糊剤などを精練などにより除去しておくことが強固なコート膜を形成するために望ましい。コート液の処理を紡糸直後に行う場合は、紡糸工程で紡糸油剤を使用しないプロセスが推奨される。但し、これら油剤や仕上げ剤の除去は本発明実現の必須の要件ではなく、場合によってはその必要がないばかりか、これらの成分をコート膜中の高分子構造中に取り込むような組成のものをを用いることが可能である。

【0048】

なお、本発明のコート膜は、あらゆるタイプのアラミド繊維に対して効果を発揮することができるが、中でも平衡水分率が約7%と高く、フィブリル化しやす

いパラ系ホモポリマーからなるアラミド繊維に対して特に有用である。パラ系ホモポリマーからなるアラミド繊維としては、東レ・デュポン社の「ケブラー (KEVLAR(R); デュポン社登録商標)」やテイジン・トワロン社の「トワロン (towaron(R); テイジン・トワロン社登録商標)」などが例示される。

【0049】

【実施例】

以下、実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明は、その技術思想が及ぶ範囲において、実施例に限定されるものではない。

【0050】

(1) メチルトリメトキシシラン (以下「MTMS」という) 縮合体の調製
500 ml 三つ口フラスコに、メチルトリメトキシシラン 181 g、メタノール 50 g および純水 18 g を加え十分に攪拌した。さらに 61% 硝酸 2 g を加え攪拌しながら 3 時間加熱・環流させ、反応終了後、加熱しながら反応容器内を減圧にしメタノールを除去した。このようにして得られた MTMS 縮合体は、ガスクロマトグラフィー分析により 3~4 量体を中心であった。

【0051】

(2) コート原液の調製

得られた MTMS 縮合体 140 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 50 g、触媒として、ジブチルスズジアセテート 8 g を無水のイソプロピルアルコール 198 g に溶解してコート原液を調製した。

【0052】

(3) アラミド繊維へのコート膜形成

(実施例 1) アラミド繊維織物の物性向上の評価

ポリパラフェニレンテレフタルアミドからなるアラミド繊維 (東レ・デュポン株式会社製の「ケブラー (KEVLAR(R); デュポン社登録商標)」, 品種 K-29) 20 番手 (292 dtex) 双糸の紡績糸 (585 dtex) を用いて密度 タテ 59 本/インチ、ヨコ 47 本/インチで織物を製織し、ツイルで目付 235 g/m² のアラミド繊維織物を得た。

【0053】

この織物を上記コート原液を無水のイソプロピルアルコールで20倍に希釈したコート液に浸漬した後、京都マシンナリー(株)製のマングルを用い0.15MPaの圧力で絞り、1m/分の速度でディップ加工した。加工後の織物を30分間風乾後、(株)タバイ製のセーフティオープンSHPS-222を用いて150℃で10分間キュアリング処理を行ない、付着率6.5重量%のコート膜が形成された織物を得た。得られた織物の特性を表1に示す。

【0054】

(特性の試験方法)

実施例1の諸特性は、表1の通りであるが、これらの諸特性は、以下の方法により試験した。

(1) 平衡水分率: JIS-L1963 (一般織物試験方法の6.9水分率試験法) に基づき測定した。

(2) 引張強力: JIS-L1963 (一般織物試験方法の6.12) に準じて(株)島津製作所製のオートグラフを用い、試長200mm、引張速度200mm/分、試料幅30mmのストリップ法で織物のタテ方向を試験した。

(3) 撥水性: JIS-L1092 (繊維製品の防水性試験方法の5.2はっ水度(スプレー試験)) でおこなった。

(4) 耐切創性: ISO13997法に従い、刃物はAmerican Safety Razor Co.品番No.88-0121を使用した。

(5) フロスティング: 大栄科学精機製作所製のフロスティング試験機を用い、750gの荷重下、共布で10分間摩耗した後、グレースケールで白化の状態を判定した。5級が最も優れ、1級が最も白化が激しい(悪い)状態を示す。

【0055】

【表 1】

測定項目	単位	加工前（比較例）	加工後（実施例）
コート膜の付着率	重量%	0	6.5
平衡水分率	重量%	7.2	1.1
引張強力	N	2110	2465
撥水性	級	1	3
耐切創性	N	5.6	9.8
フロスティング	級	1	2～3

【0056】

表1の結果より、本発明のコートされたアラミド繊維織物は、未処理のアラミド繊維織物に較べ、著しく平衡水分率が低下し、かつ、表面の撥水性が向上している。さらに、フロスティングテスト結果が示すとおり、耐摩耗性に優れており、また、アラミド繊維の特長である優れた耐切創性がさらに向上していることがわかる。

【0057】

（実施例2）マイクロドロップレット法によるフィラメント糸の接着性向上の評価

単糸径12ミクロン、フィラメント数1000本からなるアラミド繊維（東レ・デュポン株式会社製の「ケブラー（KEVLAR(R)；デュポン社登録商標）」、品種K-29）のマルチフィラメントをボビンより引き出し、ディップ浴に上記コート原液を無水のイソプロピルアルコールで20倍に希釈したコート液を入れたディッピングマシンに通した。そして、非接触乾燥ゾーンで150℃・60秒乾燥させて溶剤を除去した後、連続的に250℃の非接触熱処理ゾーンを60秒、続いて300℃の接触ロールに15秒通してキュアを完了させた。

【0058】

このようにして得たコーティングされたマルチフィラメントから単糸を1本取り出し、ゾル状のエポキシ樹脂を付着させ、さらにエポキシ樹脂のキュアを行い、単糸表面に付着させたエポキシ樹脂を硬化させ、単繊維引き抜き試験用試料を調製した。

【0059】

比較としてコート液による処理を行わない上記マルチフィラメントからも、同様に単繊維引き抜き試験用試料を調製した。

【0060】

これらの単繊維引き抜き試験用試料により、東栄産業(株)製複合材界面特性評価装置を用いた単繊維引き抜き試験法（マイクロドロップレット法）によって、アラミド繊維糸とエポキシ樹脂との密着性を評価した。得られた値は界面強度を表す界面剪断強度である。

【0061】

その結果、未処理のアラミド繊維糸から得られたサンプルの値が 18.6 ± 1.7 MPaであったのに対し、コーティング処理されたアラミド繊維糸から得られたサンプルでは 27.0 ± 2.7 MPaと約45%の界面剪断強力の向上が認められた。

【0062】

この結果は、アラミド繊維糸とエポキシ樹脂とが、繊維表面に強固に固着したコート膜を介して強力に密着していることを意味しており、本発明の処理をしたアラミド繊維糸を複合材料の補強繊維に使用すればマトリクス樹脂との接合強力を大幅に向上させ得ることを示すものである。

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、アラミド繊維中の水分が触媒の加水分解や式1で示される化合物の硬化のための反応水として消費される。このため、アラミド繊維の平衡水分率を低下させることができる。そして、繊維表面が、柔軟で、かつ、強固なシロキサン系ポリマーのコート膜で被覆されるため、耐切創性・耐摩耗性を向上させることができる。

【0064】

さらに、式2または式3で示された化合物の少なくとも一方を加えることで、アラミド繊維を被覆するシロキサン系ポリマーのコート膜に加水分解不可能な有機性置換基を導入でき、いわゆるシランカップリング剤と同様な他の有機化合物との反応の足場を被膜表面に提供できる。

【0065】

したがって、アラミド繊維を高機能化させると共に、高い平衡水分率、低い耐摩耗性、低い接着性などの問題から従来はアラミド繊維を利用することができなかった様々な用途でも利用可能なアラミド繊維を得ることができる。

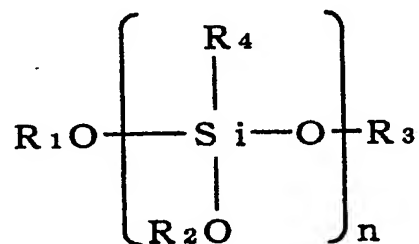
【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 平衡水分率が小さく、他の有機高分子などとの接着性に優れ、耐切創性・耐摩耗性が向上した、改質された表面構造を有するアラミド繊維を提供する。

【構成】 実質的に無水の有機溶剤に、式1で示される化合物と、加水分解可能でかつその加水分解物が前記化合物の硬化触媒となる金属を含む有機化合物とを溶解させたコート液でアラミド繊維の表面にコート膜を形成させると、アラミド繊維中の水分が触媒の加水分解や式1で示される化合物の硬化のための反応水として消費され、表面には柔軟で、かつ、強固なシロキサン系ポリマーのコート膜が形成される。

【式1】



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219266]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住所	東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
氏名	東レ・デュポン株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390027476]

1. 変更年月日

1990年11月26日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央5丁目7番2号

氏 名

株式会社飾一